

(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 792 298 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des  
Hinweises auf die Patenterteilung:  
**09.09.1998 Patentblatt 1998/37**

(21) Anmeldenummer: **95937072.7**

(22) Anmeldetag: **14.11.1995**

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C08F 265/04**

(86) Internationale Anmeldenummer:  
**PCT/EP95/04474**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:  
**WO 96/15166 (23.05.1996 Gazette 1996/23)**

(54) **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KAUTSCHUKMODIFIZIERTEN FORMMASSEN  
MITTELS IN DEN KAUTSCHUK EINGEBAUTEN, BEI THERMISCHER ZERSETZUNG RADIKALE  
BILDENDEN GRUPPEN**

PROCESS FOR PRODUCING MODIFIED RUBBER MOULDING MASSES BY INCORPORATING  
GROUPS INTO THE RUBBER THAT FORM RADICALS BY THERMAL DECOMPOSITION

PROCEDE DE PREPARATION DE MASSES DE MOULAGE EN CAOUTCHOUC MODIFIE PAR  
INCORPORATION AU CAOUTCHOUC DE GROUPES QUI FORMENT DES RADICAUX PAR  
DECOMPOSITION THERMIQUE

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL**

(30) Priorität: **14.11.1994 DE 4440675**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**03.09.1997 Patentblatt 1997/36**

(73) Patentinhaber: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:  
• **MC KEE, Graham, Edmund**  
**D-67433 Neustadt (DE)**  
• **MOORS, Rainer**  
**D-76726 Germersheim (DE)**

• **GAUSEPOHL, Hermann**  
**D-67112 Mutterstadt (DE)**  
• **SEIBRING, Joachim**  
**D-67251 Freinsheim (DE)**

(74) Vertreter: **Isenbruck, Günter, Dr. et al**  
**Patent- und Rechtsanwälte**  
**Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Frohwitter**  
**-Geissler & Partner**  
**Theodor-Heuss-Anlage 12**  
**68165 Mannheim (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP-A- 0 206 644** **EP-A- 0 539 988**  
**FR-A- 1 414 172** **FR-A- 2 328 004**

**EP 0 792 298 B1**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).



## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kautschukmodifizierten Formmassen, wobei in den Kautschuk bei thermischer Zersetzung Radikale bildende Gruppen eingebaut werden, und nach dem Verfahren hergestellte kautschukmodifizierte Formmassen.

Kautschukmodifizierte Formmassen sind Massen, bei denen Domänen von Elastomeren, z.B. Kautschuken, in eine Matrix aus einem Thermoplasten eingebettet sind. Es besteht ein großer Bedarf an kautschukmodifizierten Formmassen, die Oberflächenglanz, Schlagzähigkeit und Reißfestigkeit aufweisen. Dabei ist die charakteristische Domänenstruktur für die erwünschten mechanischen Eigenschaften verantwortlich.

Die Mehrphasigkeit und damit auch die Domänenstruktur von kautschukmodifizierten Formmassen beruht darauf, daß diese aus verschiedenen Polymerkomponenten aufgebaut sind, die nicht oder nur teilweise miteinander mischbar sind. Die Schlagzähigkeit derselben resultiert aus einer erhöhten Energieaufnahme bei der Deformation bis zum Bruch. Die Energie wird dabei zur Bildung von Mikrohohlräumen oder zur Einleitung von Abgleitvorgängen der Matrixpolymerketten verbraucht. Die Mehrphasigkeit ist deshalb eine notwendige Voraussetzung für das Erreichen hoher Schlagzähigkeiten.

Im übrigen gilt folgendes:

1. Die zwei chemisch verschiedenen Polymerkomponenten bilden eine stabile Dispersion mit definierter Teilchengröße, die im Bereich der thermoplastischen Schmelze (Verarbeitung) weder Phasenseparation zeigt, noch bei intensiverer Temperatureinwirkung zur Homogenisierung unter Bildung einer makromolekularen Lösung neigt.

2. Zwischen den Elastomerpartikeln und der Matrix muß eine Kopplung bestehen, d. h. an den Phasengrenzflächen müssen Kräfte übertragen werden können.

Die wirkungsvollste Phasenkopplung an den Grenzflächen der Elastomerteilchen wird durch Pfropfcopolymerisation erreicht. Z.B. wird bei der Herstellung von Acrylnitril-Styrol-Acrylat-(ASA)-Formmassen in der Regel so verfahren, daß ein Acrylat-Kautschuk vorgelegt wird, auf den anschließend durch Polymerisation mit einem Monomergemisch aus Styrol und Acrylnitril Copolymerer auf der Basis der beiden letzteren Monomeren aufgefropft werden.

EP 0 095 919, EP 0 143 991, EP 0 438 418, EP 0 001 782, DE 11 828 11, JA 71 03 182, JA 60 21 0666 und B. Vollmert, "Angewandte Makromolekulare Chemie", 3, Band 18, (1968), S. 1-27, beschreiben die Herstellung von mit Acrylatkautschuken modifizierten Thermoplasten.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von kautschukmodifizierten Formmassen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, insbesondere erhöhten Schlagzähigkeiten, Kerbschlagzähigkeiten, und Lochkerbschlagzähigkeiten, zu schaffen.

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst, bei dem in einer ersten Stufe ein erstes Gemisch (A), das zumindest ein Alkylacrylat oder -methacrylat (a) der allgemeinen Formel (I)



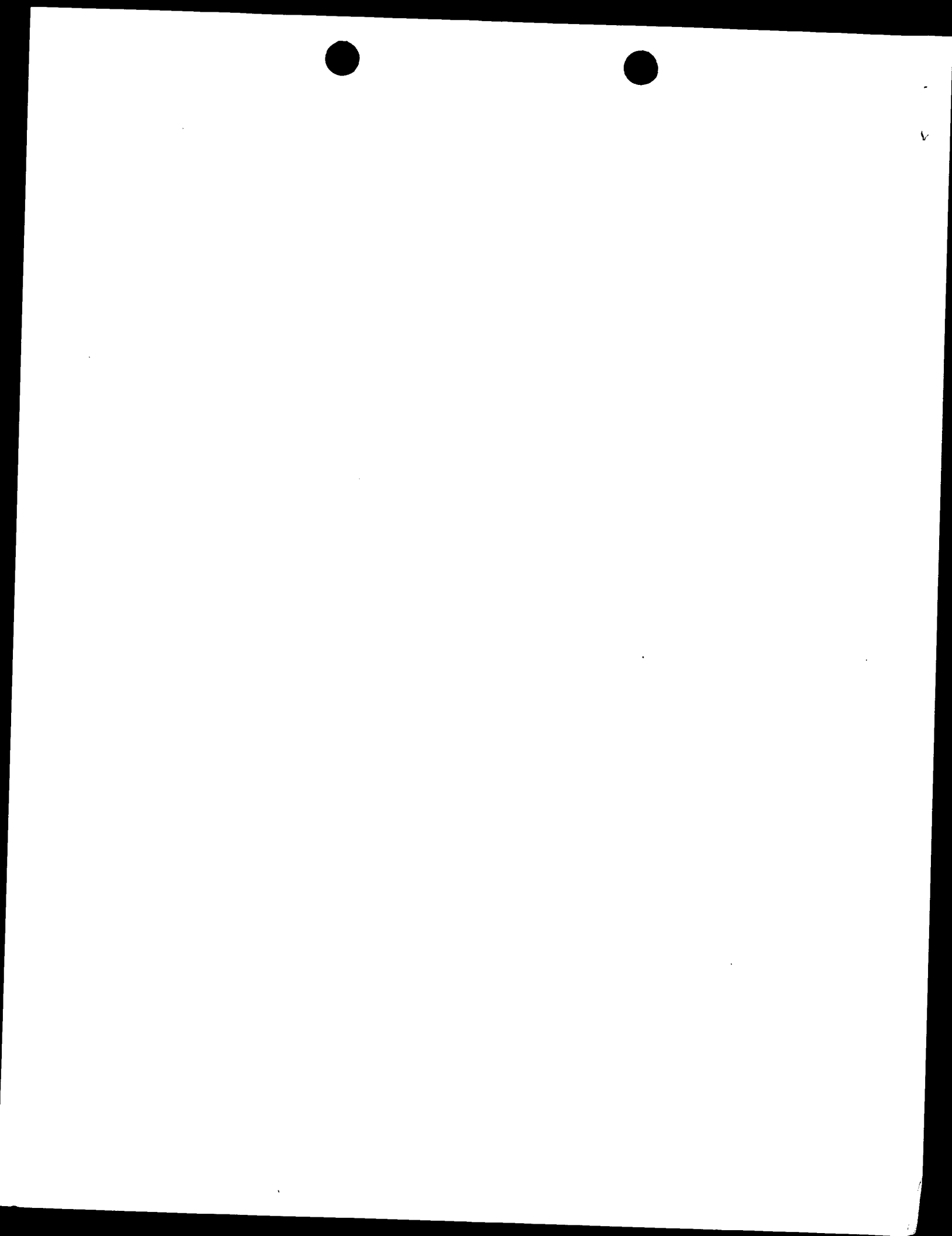
in der  $\text{R}^1$  ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und  $\text{R}^2$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen bedeutet, zumindest ein erstes Monomeres (b), das bei thermischer Zersetzung Radikale bildet, und gegebenenfalls ein zweites Monomeres (c) oder mehrere enthält, mit freien Radikalen zu einem Kautschuk (B), vorzugsweise in Lösung, polymerisiert wird,

in einer zweiten Stufe der entstandene Kautschuk (B) zur Bildung eines zweiten Gemisches (C) in einem dritten Monomeren (d) oder mehreren vermischt, vorzugsweise in diesem gelöst oder gequollen, wird und

in einer dritten Stufe das zweite Gemisch (C) mit freien Radikalen zu der kautschukmodifizierten Formmasse (D) polymerisiert wird.

Das bei thermischer Zersetzung freie Radikale bildende erste Monomere (b) soll bei seiner eigenen Polymerisation keine oder nur wenige freien Radikale bilden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß außer den bereits genannten Eigenschaften noch die Wit-



terungsbeständigkeit und Steifigkeit der Formmassen verbessert wird. Durch Variieren der Herstellungsparameter kann dabei der Glanz der hergestellten Formmassen über eine große Spannweite variiert werden.

In der dritten Stufe findet dabei eine Pfropfcopolymerisation statt, wobei das Rückgrat des entstehenden Pfropfcopolymeren von dem Kautschuk (B) gebildet wird und die Pfropfäste aus dem dritten Monomeren (d) aufgebaut sind. Weil keine 100%-ige Pfropfung stattfindet, bleibt ein Teil des Kautschuks ungepfropft und es wird gleichzeitig ein ungepfropftes Kettenpolymeres aus dem oder den dritten Monomeren (d) gebildet, das die sogenannte Hartmatrix ausmacht. In der Formmasse liegen also mindestens drei Arten von Molekülen vor.

Die in den Kautschuk über das erste Monomere (b) eingebauten Gruppen bilden bei thermischer Zersetzung Radikale und wirken daher in der dritten Stufe wie ein Radikalstarter, so daß derzeit davon ausgegangen wird, daß eine größere Anzahl von Pfropfästen, verglichen mit Kautschuken ohne diese Gruppen, gebildet wird. Bei den erfindungsgemäß eingebauten, radikalbildenden Gruppen liegt die Temperatur, bei der sie eine Halbwertszeit von einer Stunde haben, so hoch, daß sie im Verfahren vor der dritten Stufe stabil sind, insbesondere im Bereich zwischen 80°C und 200°C, vorzugsweise zwischen 80 und 150°C. Beispiele für solche Gruppen sind Peroxigruppen, Diazogruppen und gegen thermische Zersetzung empfindliche C-C- Doppelbindungen. Beispiele für geeignete Monomere (c) die diese Gruppen enthalten, sind tert.-Butyl-3-Isopropenyl-cumyl-peroxyd, tert.-Butylperoxycrotonat und tert.-Butyl-monoperoxymaleat, wobei die beiden ersteren bevorzugt sind.

Die Bestimmung der Temperatur, bei der die Monomeren (b) eine Halbwertszeit von einer Stunde aufweisen, ist in der Broschüre "Initiators for Polymer Production" der Firma AKZO (Code:92.10.10891), beschrieben.

Beispiele für Alkylgruppen R<sup>2</sup> mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen sind die Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, n-Hexyl-, n-Heptyl-, n-Octyl-, Ethylhexyl-, n-Nonyl-, n-Decyl-, n-Dodecyl-, n-Tetradecyl-, n-Hexadecyl-, n-Octadecyl-, n-Eicosyl-, n-Docosyl-, n-Tetracosyl-, n-Hexacosyl-, n-Octacosyl-, n-Triacontyl-, n-Hentriacontyl- und Dotriacontyl-Gruppe.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist R<sup>2</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Gemisch (A) die folgende Zusammensetzung auf:

- 30 bis 99,95 Gew.-% des Acrylats oder -methacrylats (a),
- 0,05 bis 10 Gew.-% des ersten Monomeren (b) und
- 0 bis 60 Gew.-% des zweiten Monomeren (c),

die bevorzugten Bereiche sind:

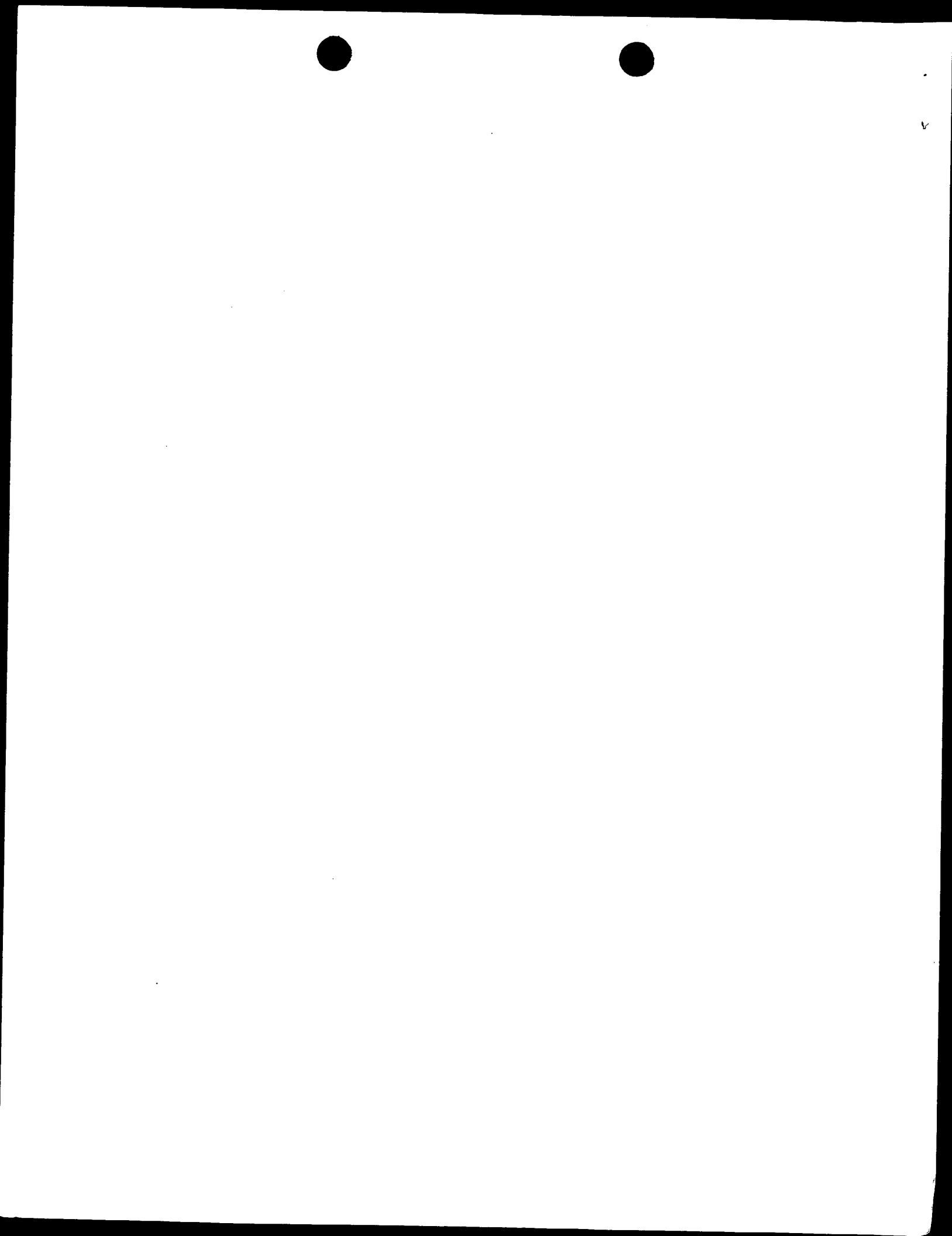
- 36 bis 99,5 Gew.-% (a),
- 0,1 bis 4 Gew.-% (b),
- 0 bis 60 Gew.-% (c).

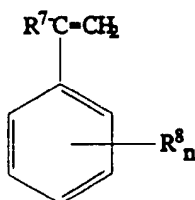
Der Kautschuk (B) hat vorzugsweise eine Glasstemperatur von weniger als 0 °C, bevorzugt weniger als -10 °C, wobei die Bestimmung der Glasstemperatur mittels DSC nach ASTM 3418 erfolgt. Der Kautschuk weist damit die erforderliche Weichheit auf. Die Glasstemperatur kann dabei entweder durch Verwendung eines Acrylats oder Methacrylats, dessen Polymeres die erwünschte Glasstemperatur aufweist, oder durch Verwendung eines Gemisches von Acrylaten oder Methacrylaten die verschiedene Längen der Seitenketten (R<sup>2</sup>, in Formel I) aufweisen, eingestellt werden. Diese Einstellung der Glasstemperatur beruht darauf, daß die Glasstemperatur von Acrylat- und Methacrylatpolymeren mit zunehmender Länge der Seitenkette zunächst abnimmt, dann ein Minimum durchläuft und schließlich wieder zunimmt. Das Minimum liegt bei einer Seitenkette von etwa 7 Kohlenstoffatomen für Polyacrylate und von 10 für Polymethacrylate. Dieser allgemeine Bereich für die Länge der Seitenkette R<sup>2</sup> ist daher bevorzugt. Die hergestellte kautschukmodifizierte Formmasse (D) enthält 1 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, des Kautschuks (B). Die Obergrenze ergibt sich daraus, daß die Formmasse trotz der eingebetteten Domänen des Kautschuks eine ausreichende Festigkeit aufweisen muß. Die Untergrenze wird im wesentlichen dadurch bestimmt, daß bei der Deformation ausreichend Energie aufgenommen werden muß.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird als Alkylacrylat oder -methacrylat (a) n-Butylacrylat oder Ethylhexylacrylat verwendet.

Als Monomere (c) können solche verwendet werden, die zwei oder mehr polymerisierbare Doppelbindungen aufweisen, z.B. Allylmethacrylat, Butandioldiacrylat, Divinylbenzol, Triallylcyanurat und Dihydrodicyclopentadienylacrylat, wobei Allylmethacrylat bevorzugt ist.

Weitere Beispiele für Monomere (c) sind Styrol, Acrylnitril, Acrylsäure, Methacrylsäure, Derivate der beiden letzteren wie Methylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Glycidylacrylat und Glycidylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid, Maleinimid und Ethylen. Bevorzugt sind Styrol der Formel





10 in der R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup>, die gleich und verschieden sein können, Wasserstoff und Alkyl mit 1-8 C-Atomen und n Werte von 0 bis 4 bedeuten, Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat.

Weitere Beispiele für Monomere (c) sind Derivate des Acrylamids und -methacrylamids, wie Acrylamid-methylol-methylether, N-Methylol-acrylamid, Methacrylamid-methylol-methylether, N-Methylol-methacrylamid, Methacrylamid-N-methylolbutylether, und Methacrylamid-N-methylolacetat. Das Gemisch (A) enthält bis zu 60 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 40 Gew.-% dieser Monomeren.

Beispiele für die Monomeren (d) sind die bereits für (c) genannten, vorzugsweise Styrol und Acrylnitril. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden demnach insbesondere ASA-Formmassen hergestellt.

15 In der dritten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die Polymerisation entweder in Lösung oder in Masse durchgeführt werden oder nach einem Umsatz von mindestens 15% als Suspensionspolymerisation weitergeführt werden.

Der Gehalt an Acrylat-Monomereinheiten in dem Kautschuk liegt bei mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-%.

Die Erfindung wird im folgenden anhand besonders bevorzugter Ausführungsbeispiele näher beschrieben.

25 Die Kautschuke in gefropfter Form kommen in der Formmasse als Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 20 µm, bevorzugt zwischen 0,1 und 10 µm, in der Polymermatrix vor. Bevorzugt werden bi- oder trimodale Verteilungen. Die Kautschukteilchen liegen im Form von Kapseln, Stäbchen, Tropfen, Labyrinthen, Zellen, Knäueln, Schalen, Stäbchenclustern oder Tropfenclustern vor. Jedoch werden auch Teilchen, die aus mehreren kugelförmigen Teilchen bestehen, beobachtet. Bevorzugt werden Zellen oder der letztgenannte Typ. Die genannten Teilchenformen sind in A. Echte, Advances in Chemical Serials, 222, S. 29, 1989, beschrieben.

Die Erfindung wird im folgenden anhand besonders bevorzugter Ausführungsbeispiele näher beschrieben.

### Beispiele

35 In den Beispielen werden die folgenden Verbindungen verwendet:

Cyclohexan, n-Butylacrylat, Allylacrylat, Acrylnitril und Styrol sind Produkte der BASF und werden ohne weitere Reinigung verwendet.

40 Luviskol® K 90 stellt ebenfalls ein Produkt der BASF dar und ist ein Polyvinylpyrrolidon mit einem K-Wert von 90, gemessen 1%-ig in Wasser bei 25 °C. Die Messung des K-Werts wird in Cellulose Chemie, 13, 1932, S. 358 bis 364, beschrieben.

Tetra-Natrium-di-phosphat wurde von der Firma Merck, Azobisisobutyronitril von der Firma Akzo Chemicals und Allylmethacrylat von der Firma Fluka bezogen.

Als Stabilisator wurde 3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxy-phenyl)-propionsäureoctadecylester verwendet, ein phenolisches Antioxidans, das unter der Bezeichnung Irganox 1076 von der Firma Ciba Geigy vertrieben wird.

45 Ertivinol® ist ein Polyvinylalkohol der Firma Ercros.

### Peroxide

Peroxid 1: t-Butylperoxycrotonat

50 Die Temperatur für eine Halbwertszeit von einer Stunde beträgt 110°C.

Peroxid 2: t-Butyl-3-isopropenylcumyl-peroxid

Die Temperatur für eine Halbwertszeit von einer Stunde beträgt 139°C.

### 55 Versuch 1 (Erfindungsgemäß)

#### a) Kautschukherstellung

In einen Kolben wurden 1100 g Cyclohexan eingefüllt, unter Stickstoff und Rühren auf 75°C erhitzt und danach





30 ml von Zulauf 1 und 4 ml von Zulauf 2 vorgelegt. Nach 15 Minuten erfolgte die Zugabe des Rests der zwei Zulaufe in ca. 4 Stunden.

Zulauf 1	
500 g	n-Butylacrylat
4,75 g	Allylmethacrylat
8,75 g	Peroxid 2 (1,75 Gew.-% bezogen auf Kautschuk)

Zulauf 2	
42 ml	Aceton
42 ml	Toluol
550 mg	2,2'-Azobis(isobutyronitril)

#### b) Herstellung des Endproduktes

In einem Rotationsverdampfer wurde unter Vakuum das Cyclohexan entfernt und gegen Styrol ausgetauscht und dann mit Acrylnitril aufgestockt, um eine Mischung aus 69,2 Gew.-% Styrol, 23 Gew.-% Acrylnitril und 7,8 Gew.-% Kautschuk zu ergeben. 1923 g dieser Lösung wurden zusammen mit 2,31 g Irganox 1076 und 1,35 g t-Dodecylmercaptan in einen 51-Stahlkessel eingefüllt und unter Stickstoff und Rühren auf 110°C erhitzt. Nach 105 Minuten Polymerisationszeit (35 - 40 % Umsatz) erfolgte die Zugabe von 1,7 g Dicumylperoxid, 1900 g Wasser, 20 g Luviskol K 90, 2,0 g Tetra-Natrium-di-phosphat und 59,8 g einer 10%-igen Ertivinollösung in Wasser. Der Ansatz wurde wie folgt auspolymerisiert:

110°C für 3h  
130°C für 3h  
140°C für 6h.

Danach wurde gekühlt, das Polymer abfiltriert und getrocknet.

#### Versuch 2

Versuch 1 wurde wiederholt, aber mit 20 g Peroxid 1 (4 Gew.-% bezogen auf den Kautschuk) statt 8,75 g Peroxid 2. Die Styrol-Acrylnitril-Polymerisation wurde bei 86°C durchgeführt.

#### Versuch 3

Versuch 1 wurde wiederholt, jedoch wurden 10 g (statt 8,75 g) Peroxid 2 (2 Gew.-% bezogen auf Polymer) verwendet.

#### Versuch 4 Vergleichsversuch (ohne in den Kautschuk eingebaute Peroxide)

Der Kautschuk wurde ohne Peroxid 1 und 2 hergestellt.  
Als Radikalbildner für die Polymerisation wurde Dibenzoylperoxid verwendet.  
Die Polymerisationstemperatur vor der Wasserzugabe betrug 86°C. Im übrigen wurde wie in Versuch 1 verfahren.

#### Prüfung der Produkte

Die Produkte wurden zu Kleinnormstäbchen bei 240°C Schmelztemperatur und 60°C Formtemperatur gespritzt. An diesen Formteilen wurde die Lochkerbschlagzähigkeit nach DIN 53753-L-3,0, Ausgabe 4/81, Schlagzähigkeit nach DIN 53453-n, Ausgabe 5/75, und die Kerbschlagzähigkeit nach DIN 53453-k, Ausgabe 5/75, gemessen.



Ergebnisse

Versuch	Gew.-% Peroxid 1 und 2 im Kautschuk	Schlagzähig- keit	Lochzähig- keit	Kerbschlag- zähigkeit	Teilchen- verteilung
		bei 230°C kJ/m <sup>2</sup>	bei 230°C kJ/m <sup>2</sup>	bei 230°C kJ/m <sup>2</sup>	
1.	1,75 Per- oxid 2	32	9,8	2,4	Trimodal: 2µm; 1µm; 1µm
2.	4,00 Per- oxid 1	32	10,6	2,6	Trimodal: 5µm; 1µm; 0,1µm
3.	2,00 Per- oxid 2	28	9,1	2,4	Bimodal: 1µm; 0,2µm
4.	ohne	16	6,1	1,7	

Wie ersichtlich, führen die einpolymerisierten Peroxide zu besseren mechanischen Eigenschaften der hergestellten Formmassen.

**Patentansprüche**

- Verfahren zur Herstellung von kautschukmodifizierten Formmassen, dadurch gekennzeichnet, daß in einer ersten Stufe ein erstes Gemisch (A), das zumindest ein Alkylacrylat oder -methacrylat (a) der allgemeinen Formel (I)



in der R<sup>1</sup> ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe und R<sup>2</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 32 Kohlenstoffatomen bedeutet, zumindest ein erstes Monomeres (b), das bei thermischer Zersetzung Radikale bildet, und gegebenenfalls ein zweites oder mehrere Monomere (c) in einem Anteil von bis zu 60 Gew.-% enthält, zu einem Kautschuk (B) mit einem Gehalt an Acrylat-Monomereinheiten von mindestens 30 Gew.-% polymerisiert wird, vorzugsweise mit freien Radikalen

in einer zweiten Stufe der entstandene Kautschuk (B) zur Bildung eines zweiten Gemisches (C) in einem dritten Monomeren (d) oder mehreren vermischt, vorzugsweise in diesem gelöst oder gequollen wird, und

in einer dritten Stufe das zweite Gemisch (C) mit freien Radikalen zu der kautschukmodifizierten Formmasse (D) polymerisiert wird, wobei die Polymerisation entweder durchgehend in Lösung oder in Masse durchgeführt oder nach einem Umsatz von mindestens 15 % als Suspensionspolymerisation weitergeführt wird, die kautschukmodifizierte Formmasse (D) 1 bis 60 Gew.-% des Kautschuks (B) enthält und die Kautschuke (B) in gepfropfter Form in der Formmasse (D) als Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 20 µm in der Polymermatrix vorkommen.



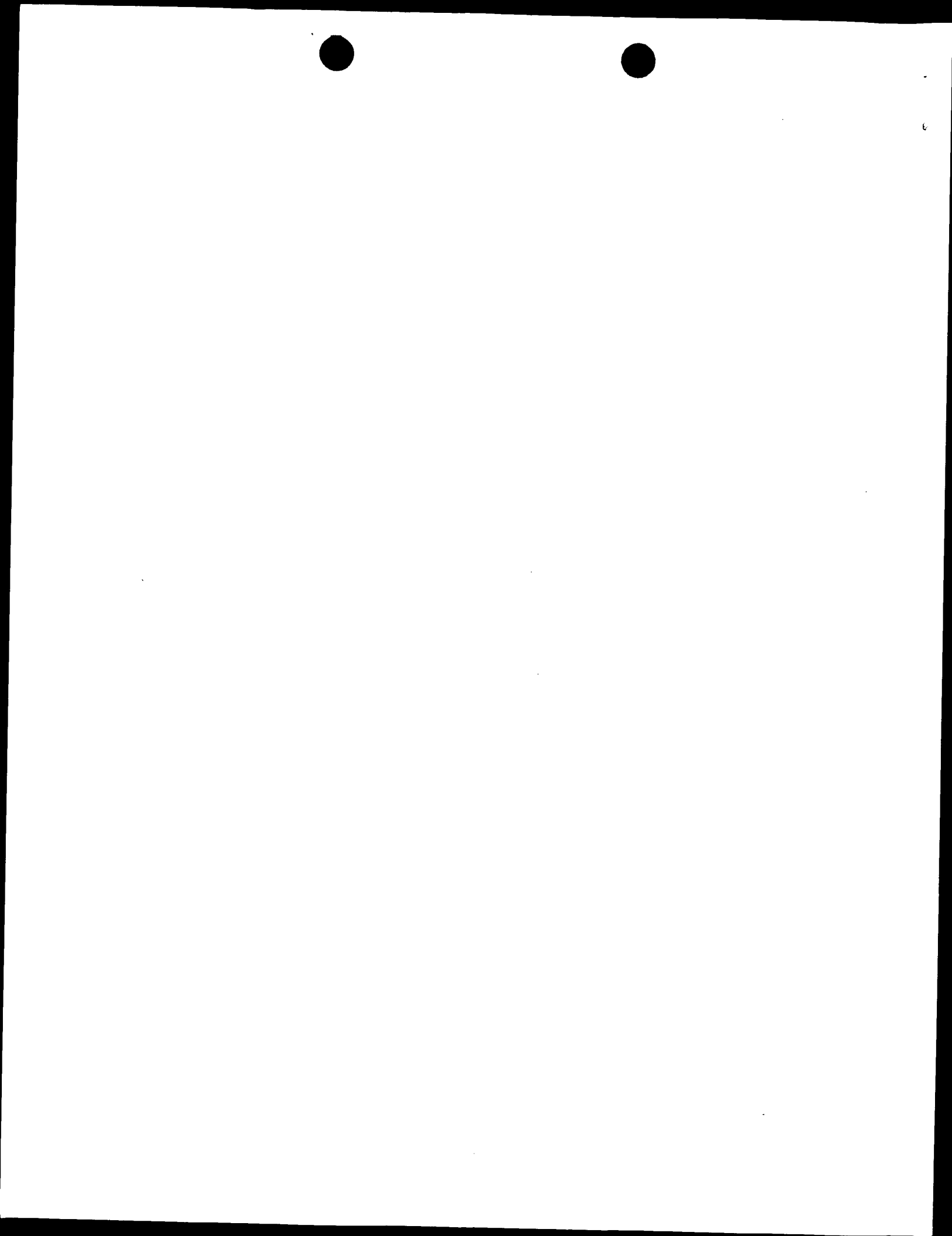
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>2</sup> eine Alkylgruppe mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch (A) die folgende Zusammensetzung aufweist:
- 30 bis 99,95 Gew.-% des Acrylats oder -methacrylats (a),  
0,05 bis 10 Gew.-% des ersten Monomeren (b) und  
0 bis 60 Gew.-% des zweiten Monomeren (c).
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß kautschukmodifizierte Formmassen (D) hergestellt werden, die 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Kautschukformmassen (D), des Kautschuks (B) enthalten.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß n-Butylacrylat oder Ethylhexylacrylat als Alkylacrylat oder -methacrylat (a) verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als zweites Monomeres (c) ein solches verwendet wird, das zwei oder mehr polymerisierbare Doppelbindungen aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das erste Monomere (b) eine Peroxygruppe, eine Diazogruppe oder eine gegen thermische Zersetzung empfindliche C-C-Doppelbindung als radikalbildende Gruppe enthält.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als erstes Monomeres (b) tert.-Butyl-3-isopropenyl-cumyl-peroxyd und/oder tert.-Butyl-peroxycrotonat verwendet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als dritte Monomere (d) Styrol, Methylmethacrylat- und Acrylnitril verwendet werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als zweites Monomeres (c) Allylmethacrylat verwendet wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliche Monomere (c) Styrol, Acrylnitril und/oder Methylmethacrylat verwendet werden.
12. Kautschukmodifizierte Formmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie nach einem der Verfahrensansprüche 1 bis 11 hergestellt ist und in einer Matrix eingebettete, Domänen bildende Teilchen des Kautschuks (B) enthält.
13. Kautschukmodifizierte Formmasse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschukteilchen im Form von Kapseln, Stäbchen, Tropfen, Labyrinthen, Zellen, Knäueln, Schalen, Stäbchenclustern oder Tropfenclustern vorliegen.

#### Claims

1. A process for the preparation of a rubber-modified molding material, wherein, in a first stage, a first mixture (A) which contains at least one alkyl acrylate or methacrylate (a) of the formula (I)



where



R<sup>1</sup> is hydrogen or methyl and R<sup>2</sup> is alkyl of 1 to 32 carbon atoms, at least one first monomer (b) which forms free radicals on thermal decomposition and, if required, a second monomer or a plurality of monomers (c) in an amount of up to 60% by weight is polymerized, preferably with free radicals, to give a rubber (B) containing at least 30% by weight of acrylate monomer units,  
 5 in a second stage, the resulting rubber (B) is mixed with a third monomer (d) or a plurality thereof, preferably dissolved or swollen therein, to form a second mixture (C), and  
 in a third stage, the second mixture (C) is polymerized with free radicals to give the rubber-modified molding material (D), the polymerization being carried out throughout as a solution or mass polymerization or, after a conversion of at least 15%, being continued as a suspension polymerization, the rubber-modified molding  
 10 material (D) containing from 1 to 60% by weight of the rubber (B) and the rubbers (B) in grafted form in the molding material (D) occurring as particles having a diameter of from 0.1 to 20  $\mu$ m in the polymer matrix.

2. A process as claimed in claim 1, wherein R<sup>2</sup> is alkyl of 1 to 18 carbon atoms.
- 15 3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the mixture (A) has the following composition:
  - from 30 to 99.95% by weight of the acrylate or methacrylate (a),
  - from 0.05 to 10% by weight of the first monomer (b) and
  - from 0 to 60% by weight of the second monomer (c).
- 20 4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein a rubber-modified molding material (D) which contains from 5 to 40% by weight, based on the total amount of the rubber molding material (D), of the rubber (B) is prepared.
- 25 5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein n-butyl acrylate or ethylhexyl acrylate is used as the alkyl acrylate or methacrylate (a).
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein second monomer (c) used is one which has two or more polymerizable double bonds.
- 30 7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein first monomer (b) contains, as the group which forms free radicals, a peroxy group, a diazo group or a C-C double bond which is sensitive to thermal decomposition.
8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, wherein tert-butyl 3-isopropenylcumyl peroxide or tert-butyl peroxy-crotonate is used as first monomer (b).
- 35 9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein styrene, methyl methacrylate and acrylonitrile are used as third monomers (d).
10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, wherein allyl methacrylate is used as second monomer (c).
- 40 11. A process as claimed in any of claims 1 to 10, wherein styrene, acrylonitrile or methyl methacrylate is used as additional monomer (c).
12. A rubber-modified molding material, which is prepared as claimed in any of process claims 1 to 11 and contains particles of the rubber (B) which are embedded in a matrix and form domains.
- 45 13. A rubber-modified molding material as claimed in claim 12, wherein the rubber particles are in the form of capsules, rods, drops, labyrinths, cells, coils, shells, rod clusters or drop clusters.

#### 50 Revendications

1. Procédé de préparation de masses à mouler modifiées par du caoutchouc, caractérisé en ce que, au cours d'une première étape, on polymérise un premier mélange (A) qui contient au moins un acrylate ou méthacrylate d'alkyle  
 55 (a) de la formule générale (I) :







dans laquelle

- $R^1$  représente un atome d'hydrogène ou le radical méthyle et  $R^2$  représente un radical alkyle qui comporte de 1 à 32 atomes de carbone, au moins un monomère (b), qui forment des radicaux sous décomposition thermique, et éventuellement un second ou plusieurs monomères (c), en une proportion allant jusqu'à 60% en poids, en un caoutchouc (B) d'une teneur en unités monomériques d'acrylate d'au moins 30% en poids, de préférence, avec des radicaux libres,
- au cours d'une seconde étape, on mélange le caoutchouc formé (B) en vue de la formation d'un second mélange (C) à un troisième monomère ou plusieurs monomères (d), de préférence, on l'y dissout ou gonfle, et au cours d'une troisième étape, on polymérise le second mélange (C) avec des radicaux libres en une masse à mouler modifiée par du caoutchouc (D), où on entreprend la polymérisation en continu en solution ou dans la masse, ou bien on la poursuit sous forme de polymérisation en suspension après une conversion d'au moins 15%, la masse à mouler modifiée par du caoutchouc (D) contenant de 1 à 60% en poids du caoutchouc (B) et les caoutchoucs (B) se présentant sous forme greffée dans la masse à mouler (D) sous la forme de particules d'un diamètre compris entre 0,1 et 20  $\mu m$  dans la matrice polymérique.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que  $R^2$  représente un radical alkyle qui comporte de 1 à 18 atomes de carbone.
  3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le mélange (A) présente la composition suivante:
    - 30 30 à 99,95% en poids de l'acrylate ou du méthacrylate (a),
    - 0,05 à 10% en poids du premier monomère (b), et
    - 0 à 60% en poids du second monomère (c).
  4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on prépare des masses à mouler modifiées par du caoutchouc (D) qui contiennent de 5 à 40% en poids, par rapport à la quantité totale des masses à mouler modifiées par du caoutchouc (D), du caoutchouc (B).
  5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise de l'acrylate de n-butyle ou de l'acrylate d'éthylhexyle à titre d'acrylate ou de méthacrylate d'alkyle (a).
  6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre de second monomère (c), un monomère du genre de ceux qui présentent deux ou plus de deux doubles liaisons polymérisables.
  7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le premier monomère (b) contient un groupe peroxy, un groupe diazo ou une double liaison C-C sensible à la décomposition thermique à titre de groupe radicalogène.
  8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre de premier monomère (b), du peroxyde de tert-butyl-3-isopropényl-cumyle et/ou du peroxyacrylate de tert-butyle.
  9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre de troisième monomère (d), du styrène, du méthacrylate de méthyle et de l'acrylonitrile.
  10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'on utilise du méthacrylate d'allyle à titre de second monomère (c).
  11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'on utilise, à titre de monomère



(c) supplémentaire, du styrène, de l'acrylonitrile et/ou du méthacrylate de méthyle.

12. Masse à mouler modifiée par du caoutchouc, caractérisée en ce qu'elle a été fabriquée par mise en oeuvre du  
procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 11 et contient, noyées dans une matrice, des particules  
du caoutchouc (B) formant des domaines.

13. Masse à mouler modifiée par du caoutchouc suivant la revendication 12, caractérisée en ce que les particules de  
caoutchouc se présentent sous la forme de capsules, de bâtonnets, de gouttes, de labyrinthes, de cellules, de  
pelotes, de cuvettes, d'amas de bâtonnets ou d'amas de gouttelettes.

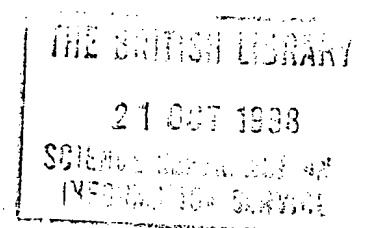




PATENT NO EP (UK).....

0792298

TRANSLATION OF EUROPEAN PATENT (UK)  
UNDER SECTION 77 (6) (a)



**Filing a translation in connection with  
a European patent or a European  
patent application**

*(See the notes on the back of this form)*

The Patent Office

Cardiff Road  
Newport  
Gwent NP9 1RH

1. Your reference

SCH

2. European patent number or publication  
number of application *(or International  
publication number (see note (e)))*

0,792,298

3. Full name and address of the or of each  
applicant for or proprietor of the  
European patent (UK)

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
CARL-BOSCH-STRASSE 38,  
67063 LUDWIGSHAFEN,  
GERMANY.

Patents ADP number *(if you know it)*

4. What kind of translated document listed at  
note (c) are you sending with this form?

1 (i)

*(Answer by writing 1(i), 1(ii), 1(iii) or 2)*

5. Date when the European patent (UK) was  
granted or amended  
*(See note (f))*

9th September 1998

6. Full name, address and postcode in the United  
Kingdom to which all correspondence relating  
to this form and translation should be sent

J.Y. & G.W. JOHNSON  
KINGSBOURNE HOUSE,  
229-231 HIGH HOLBORN,  
LONDON WC1V 7DP

Patents ADP number *(if you know it)*

976001

7. Do you want the address in part 6 above to  
be the address for service recorded on the  
Register or to replace the address for service  
currently on the Register?

yes

*(If so then write 'YES')*

8.

Signature

Date 28.9.98.

*J.Y. & G.W. Johnson*

9. Name and daytime telephone number of  
person to contact in the United Kingdom

Mr. S. Hale  
0171 405 0356

Notes

- a) If you need help to fill in this form or you have any questions, please contact the Patent Office on 0645 500505.
- b) Write your answers in capital letters using black ink or you may type them.
- c) This form must be used when filing:

- 1) a translation into English of:
  - i) the patent specification of a European patent (UK) as it has been or will be granted (Section 77(6)(a) applies);
  - ii) the amendment of a specification of a European patent (UK) (Section 77(6)(b) applies); or
  - iii) the claims of an application for a European patent (UK) (Section 78(7) applies); or
- 2) the correction of a translation of a specification of a European patent (UK), or of an application for a European patent (UK) (Section 80(3) applies).

You must file two copies of this form and two copies of the translation. If you want to file different translations you must use a separate form for each different translation.

Translations under (1)(i) and (1)(ii) above must include the drawings, if any, regardless of whether the drawings contain any translated text.

- d) The translation must be verified as corresponding to the original text and it should bear the patent or publication number. An acceptable form of verification is "I (name and address of the translator) hereby declare that I am the translator of the documents attached and certify that the following is a true translation to the best of my knowledge and belief".
- e) The international publication number should be given only when paragraph 3(1)(b) of Schedule 4 to the Patents Rules 1995 applies in the case of an application published under the Patent Co-operation Treaty.
- f) You should state in part 5 the date on which the grant or amendment of the European patent (UK) was mentioned in the European Patent Bulletin or if it has not yet been mentioned, the date on which it will be. If you have approved the text in which the European Patent Office intends to grant a European patent (UK), but you have not yet been told of the 'grant date', you can still file a verified translation of the specification but in this case you should leave part 5 blank.
- g) Once you have filled in the form you must remember to sign and date it.
- h) For details of the fee payable with this form, please contact The Patent Office. If you are paying from abroad, payment can be made, for example, by:
  - 1) Eurocheque payable in sterling (this is the easiest method and is a service available from your local bank).
  - 2) Foreign cheques in sterling (drawn on a UK branch of the bank).
  - 3) International Money Order or Postal Order in Sterling.

PATENTS ACT 1977

and

PATENTS (AMENDMENT) RULES 1987

I, Donald Joseph Edgar MULLEN BSc PhD MRSC,  
translator to RWS Translations Ltd., of Europa House, Marsham  
Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England, hereby declare  
that I am conversant with the German and English languages and  
that to the best of my knowledge and belief the accompanying  
document is a true translation of the text on which the European  
Patent Office intends to grant or has granted European Patent  
No. 0,792,298  
in the name of BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Signed this 25th day of September 1998

*D. J. E. Mullen*

D. J. E. MULLEN

For and on behalf of RWS Translations Ltd.



5 The present invention relates to a process for the preparation of rubber-modified molding materials, groups which form free radicals on thermal decomposition being incorporated in the rubber, and to rubber-modified molding materials prepared by the process.

10 Rubber-modified molding materials are materials in which domains of elastomers, for example rubbers, are embedded in a matrix comprising a thermoplastic. There is considerable demand for rubber-modified molding materials which have surface gloss, impact strength and tensile strength. The characteristic domain structure is responsible for the desired mechanical properties.

15 The multiphase character and hence also the domain structure of rubber-modified molding materials is based on the fact that they are composed of different polymer components which are immiscible or only partly miscible with one another. The impact strength thereof results from increased energy absorption during deformation up to fracture. The energy is consumed for the formation of microcavities or for initiating sliding processes of the matrix polymer chains. The multiphase character is therefore essential for achieving high impact strengths.

The following are also applicable:

- 25 1. The two chemically different polymer components form a stable dispersion of defined particle size, which neither exhibits phase separation in the thermoplastic melt (processing) nor tends to homogenization with formation of a macromolecular solution at high temperatures.
- 30 2. Coupling must occur between the elastomer particles and the matrix, i.e. it must be possible to transmit forces at the phase boundaries.

35 The most effective phase coupling at the boundaries of the elastomer particles is achieved by graft copolymerization. For example, in the preparation of acrylonitrile/styrene/acrylate (ASA) molding materials,

the procedure generally adopted is one in which an acrylate rubber is initially taken and, by polymerization with a monomer mixture comprising styrol and acrylonitrile, copolymers based on the latter two monomers are then grafted on.

EP 0 095 919, EP 0 143 991, EP 0 438 418, EP 0 001 782, DE 11 828 11, JA 71 03 182, JA 60 21 0666 and B. Vollmert, Angewandte Makromolekulare Chemie, 3, 18 (1968), 1-27, describe the preparation of thermoplastics modified with acrylate rubbers.

It is an object of the present invention to provide a process for the preparation of rubber-modified molding materials having improved mechanical properties, in particular higher impact strengths, notched impact strengths and hole impact strengths.

We have found that this object is achieved by the novel process in which, in a first stage, a first mixture (A) which contains at least one alkyl acrylate or methacrylate (a) of the general formula (I)



where  $\text{R}^1$  is hydrogen or methyl and  $\text{R}^2$  is alkyl of 1 to 32 carbon atoms, at least one first monomer (b) which forms free radicals on thermal decomposition and, if required, a second monomer (c) or a plurality thereof is polymerized, preferably in solution, with free radicals to give a rubber (B),

in a second stage, the resulting rubber (B) is mixed with a third monomer (d) or a plurality thereof, preferably dissolved or swollen therein, to form a second mixture (C), and

in a third stage, the second mixture (C) is polymerized with free radicals to give the rubber-modified molding material (D).

The first monomer (b) which forms free radicals

on thermal decomposition should form only a few free radicals, if any at all, during its own polymerization.

5 The novel process has the advantage that, apart from the abovementioned properties, the weather resistance and the rigidity of the molding materials is also improved. By varying the preparation parameters, the gloss of the molding materials prepared can be varied over a wide range.

10 A graft copolymerization takes place in the third stage, the backbone of the resulting graft copolymer being formed by the rubber (B), and the grafts being composed of the third monomer (d). Because 100% grafting does not occur, some of the rubber remains ungrafted and at the same time an ungrafted chain polymer is formed  
15 from the third monomer or monomers (d) and constitutes the hard matrix. There are therefore at least three types of molecules in the molding material.

The groups incorporated in the rubber via the first monomer (b) form free radicals on thermal  
20 decomposition and therefore act as free radical initiator in the third stage, so that it is now assumed that a larger number of grafts is formed compared with rubbers without these groups. In the case of the groups which are incorporated according to the invention and form free  
25 radicals, the temperature at which they have a half-life of one hour is so high that they are stable in the process before the third stage, in particular at from 80 to 200°C, preferably from 80 to 150°C. Examples of such groups are peroxy groups, diazo groups and C-C double  
30 bonds which are sensitive to thermal decomposition. Examples of suitable monomers (c) which contain these groups are tert-butyl 3-isopropenylcumyl peroxide, tert-butyl peroxyacrylate [sic] and tert-butyl monoperoxy-maleate, the first two being preferred.

35 The determination of the temperature at which the monomers (b) have a half-life of one hour is described in the brochure entitled Initiators for Polymer Production

from AKZO (Code: 92.10.10891).

5 Examples of alkyl groups  $R^2$  of 1 to 32 carbon atoms are methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, n-pentyl, isopentyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, ethylhexyl, n-nonyl, n-decyl, n-dodecyl, n-tetradecyl, n-hexadecyl, n-octadecyl, n-eicosyl, n-docosyl, n-tetracosyl, n-hexacosyl, n-octacosyl, n-triacontyl, n-hentriacontyl and dotriacontyl.

10 In a preferred embodiment of the invention,  $R^2$  is alkyl of 1 to 18 carbon atoms.

In a further preferred embodiment of the invention, the mixture (A) has the following composition:  
from 30 to 99.95% by weight of the acrylate or -methacrylate [sic] (a),  
15 from 0.05 to 10% by weight of the first monomer (b) and from 0 to 60% by weight of the second monomer (c);  
the preferred ranges are:  
from 36 to 99.5% by weight of (a),  
from 0.1 to 4% by weight of (b) and  
20 from 0 to 60% by weight of (c).

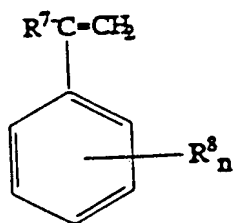
The rubber (B) preferably has a glass transition temperature of less than  $0^{\circ}\text{C}$ , preferably less than  $-10^{\circ}\text{C}$ , the glass transition temperature being determined by means of DSC according to ASTM 3418. The rubber thus has  
25 the required softness. The glass transition temperature can be established either by using an acrylate or methacrylate whose polymer has the desired glass transition temperature or by using a mixture of acrylates or methacrylates which have different lengths of the side chains  
30 ( $R^2$  in the formula I). This adjustment of the glass transition temperature is based on the fact that the glass transition temperature of acrylate and methacrylate polymers initially decreases with increasing length of the side chain, then passes through a minimum and finally  
35 increases again. The minimum occurs at a side chain of about 7 carbon atoms for polyacrylates and at a side chain of 10 carbon atoms for polymethacrylates. This

general range for the length of the side chain  $R^2$  is therefore preferred. The rubber-modified molding material (D) prepared contains from 1 to 60, preferably from 5 to 40, % by weight of the rubber (B). The upper limit is determined by the fact that the molding material must have sufficient strength in spite of the embedded domains of the rubber. The lower limit is determined essentially by the fact that sufficient energy must be absorbed during deformation.

In a further preferred embodiment of the invention, the alkyl acrylate or methacrylate (a) used is n-butyl acrylate or ethylhexyl acrylate.

Monomers (c) which may be used are those which have two or more polymerizable double bonds, eg. allyl methacrylate, butanediol diacrylate, divinylbenzene, triallyl cyanurate and dihydrodicyclopentadienyl acrylate, allyl methacrylate being preferred.

Further examples of monomers (c) are styrene, acrylonitrile, acrylic acid, methacrylic acid, derivatives of the last two, such as methyl methacrylate, acrylamide, methacrylamide, glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate, maleic anhydride, maleimide and ethylene. Styrene of the formula



where  $R^7$  and  $R^8$ , which may be identical or different, are each hydrogen or alkyl of 1 to 8 carbon atoms and  $n$  is from 0 to 4, acrylonitrile and/or methyl methacrylate are preferred.

Further examples of monomers (c) are derivatives of acrylamide and of -methacrylamide [sic], such as methylolacrylamide methyl ether, N-methylolacrylamide,

methylolethacrylamide methyl ether, N-methylolethacrylamide, N-methylolethacrylamide [sic] butyl ether and N-methylolethacrylamide acetate. The mixture (A) contains up to 60, preferably up to 40, % by weight of these monomers.

Examples of the monomers (d) are those already stated for (c), preferably styrene and acrylonitrile. Accordingly, in particular ASA molding materials are prepared by the novel process.

In the third stage of the novel process, the polymerization can either be carried out continuously as a solution or mass polymerization or can be continued as a suspension polymerization after a conversion of at least 15%.

The content of acrylate monomer units in the rubber is at least 30, preferably at least 60, particularly preferably at least 90, % by weight.

The invention is described in detail below with reference to particularly preferred embodiments. [sic]

In the molding material, the rubbers in grafted form occur as particles having a diameter of from 0.1 to 20  $\mu\text{m}$ , preferably from 0.1 to 10  $\mu\text{m}$ , in the polymer matrix. Bimodal or trimodal distributions are preferred. The rubber particles are in the form of capsules, rods, drops, labyrinths, cells, coils, shells, rod clusters or drop clusters. However, particles which consist of a plurality of spherical particles are also observed. Cells and the last-mentioned type are preferred. The stated particle forms are described in A. Echte, Advances in Chemical Series, 222 (1989), 29.

The invention is described in detail below with reference to particularly preferred embodiments.

#### Examples

The following compounds are used in the Examples: cyclohexane, n-butyl acrylate, allyl acrylate, acrylonitrile and styrene are products from BASF and are used without further purification.

Luviskol® K 90 is also a product from BASF and is a polyvinylpyrrolidone having a K value of 90, measured in 1% strength solution in water at 25°C. The measurement of the K value is described in Cellulose Chemie, 13 (1932), 358-364.

Tetrasodium diphosphate was obtained from Merck, azobisisobutyronitrile from Akzo Chemicals and allyl methacrylate from Fluka.

The stabilizer used was octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate, a phenolic antioxidant which is sold under the name Irganox 1076 by Ciba Geigy.

Ertivinol® is a polyvinyl alcohol from Ercros.  
Peroxides

Peroxide 1: tert-Butyl peroxyacrylate [sic]

The temperature for a half-life of one hour is 110°C.

Peroxide 2: tert-Butyl 3-isopropenylcumyl peroxide

The temperature for a half-life of one hour is 139°C.

Experiment 1 (according to the invention)

a) Rubber preparation

1100 g of cyclohexane were introduced into a flask and heated to 75°C under nitrogen and with stirring, and 30 ml of feed 1 and 4 ml of feed 2 were then introduced. After 15 minutes, the remainder of the two feeds was added in the course of about 4 hours.

Feed 1

500 g of n-butyl acrylate

4.75 g of allyl methacrylate

8.75 g of peroxide 2 (1.75% by weight, based on rubber)

Feed 2

42 ml of acetone

42 ml of toluene

550 mg of 2,2'-azobisisobutyronitrile

b) Preparation of the end product

The cyclohexane was removed in a rotary evapora-

tor under reduced pressure and replaced with styrene, and acrylonitrile was then added to give a mixture of 69.2% by weight of styrene, 23% by weight of acrylonitrile and 7.8% by weight of rubber. 1923 g of this solution, together with 2.31 g of Irganox 1076 and 1.35 g of tert-dodecyl mercaptan, were introduced into a 5 l steel kettle and heated to 110°C under nitrogen and with stirring. After a polymerization time of 105 minutes (35-40% conversion), 1.7 g of dicumyl peroxide, 1900 g of water, 20 g of Luviskol K 90, 2.0 g of tetrasodium diphosphate and 59.8 g of a 10% strength solution of Ertivinol in water were added. Polymerization of the batch was completed as follows:

at 110°C for 3 h

at 130°C for 3 h

at 140°C for 6 h.

The mixture was then cooled and the polymer was filtered off and dried.

#### Experiment 2

Experiment 1 was repeated, but with 20 g of peroxide 1 (4% by weight, based on the rubber) instead of 8.75 g of peroxide 2. The styrene/acrylonitrile polymerization was carried out at 86°C.

#### Experiment 3

Experiment 1 was repeated, but 10 g (instead of 8.75 g) of peroxide 2 (2% by weight, based on the polymer) were used.

#### Experiment 4, Comparative Experiment

(without peroxides incorporated in the rubber)

The rubber was prepared without peroxides 1 and 2. Dibenzoyl peroxide was used as a free radical initiator for the polymerization.

The polymerization temperature before the addition of water was 86°C. Otherwise, the procedure was as in Experiment 1.

#### Testing of the products

The products were injection molded at a melt



temperature of 240°C and a mold temperature of 60°C to give standard small bars.

5 The hole impact strength according to DIN 53753-L-3,0, 4/81 edition, the impact strength according to DIN 53453-n, 5/75 edition, and the notched impact strength according to DIN 53453-k, 5/75 edition, were determined for these moldings.

Results

Experiment	% by weight of peroxides 1 and 2 in the rubber	Impact strength	Hole impact strength	Notched impact strength	Particle size distribution
		at 230°C kJ/m <sup>2</sup>	at 230°C kJ/m <sup>2</sup>	at 230°C kJ/m <sup>2</sup>	
1.	1.75 peroxide 2	32	9.8	2.4	Trimodal: 2 μm; 1 μm; 1 μm
2.	4.00 peroxide 1	32	10.6	2.6	Trimodal [sic]: 5 μm; 1 μm; 0.1 μm
3.	2.00 peroxide 2	28	9.1	2.4	Bimodal: 1 μm; 0.2 μm
4.	none	16	6.1	1.7	

10  
15 As can be seen, the peroxides incorporated as polymerized units lead to better mechanical properties of the molding materials prepared.

Claims

1. A process for the preparation of a rubber-modified molding material, wherein, in a first stage, a first mixture (A) which contains at least one alkyl  
5 acrylate or methacrylate (a) of the formula (I)



where R<sup>1</sup> is hydrogen or methyl and R<sup>2</sup> is alkyl of 1 to 32 carbon atoms, at least one first monomer (b) which forms free radicals on thermal decomposition and, if required, a second monomer or a plurality of monomers (c) in an  
10 amount of up to 60% by weight is polymerized, preferably with free radicals, to give a rubber (B) containing at least 30% by weight of acrylate monomer units, in a second stage, the resulting rubber (B) is mixed with a third monomer (d) or a plurality thereof, preferably  
15 dissolved or swollen therein, to form a second mixture (C), and in a third stage, the second mixture (C) is polymerized with free radicals to give the rubber-modified molding material (D), the polymerization being carried out  
20 throughout as a solution or mass polymerization or, after a conversion of at least 15%, being continued as a suspension polymerization, the rubber-modified molding material (D) containing from 1 to 60% by weight of the rubber (B) and the rubbers (B) in grafted form in the  
25 molding material (D) occurring as particles having a diameter of from 0.1 to 20 μm in the polymer matrix.

2. A process as claimed in claim 1, wherein R<sup>2</sup> is alkyl of 1 to 18 carbon atoms.

3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the  
30 mixture (A) has the following composition:  
from 30 to 99.95% by weight of the acrylate or -meth-  
acrylate [sic] (a),

from 0.05 to 10% by weight of the first monomer (b) and from 0 to 60% by weight of the second monomer (c).

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein a rubber-modified molding material (D) which  
5 contains from 5 to 40% by weight, based on the total amount of the rubber molding material (D), of the rubber (B) is prepared.

5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein n-butyl acrylate or ethylhexyl acrylate is used  
10 as the alkyl acrylate or methacrylate (a).

6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein second monomer (c) used is one which has two or more polymerizable double bonds.

7. A process as claimed in any of claims 1 to 6,  
15 wherein first monomer (b) contains, as the group which forms free radicals, a peroxy group, a diazo group or a C-C double bond which is sensitive to thermal decomposition.

8. A process as claimed in any of claims 1 to 7,  
20 wherein tert-butyl 3-isopropenylcumyl peroxide or tert-butyl peroxyacrylate [sic] is used as first monomer (b).

9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein styrene, methyl methacrylate- [sic] and acrylonitrile are used as third monomers (d).

25 10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, wherein allyl methacrylate is used as second monomer (c).

11. A process as claimed in any of claims 1 to 10, wherein styrene, acrylonitrile or methyl methacrylate is used as additional monomer (c).

30 12. A rubber-modified molding material, which is prepared as claimed in any of process claims 1 to 11 and contains particles of the rubber (B) which are embedded in a matrix and form domains.

35 13. A rubber-modified molding material as claimed in claim 12, wherein the rubber particles are in the form of capsules, rods, drops, labyrinths, cells, coils, shells, rod clusters or drop clusters.

14. A rubber material as claimed in claim 12 or 13, which is obtained by polymerizing

(a) from 30 to 99.95% by weight of the acrylate or -methacrylate [sic],

5 (b) from 0.05 to 10% by weight of the first monomer and  
(c) from 0 to 60% by weight of the second monomer,  
preferably with free radicals.

15. A rubber material as claimed in claim 14, wherein  
the monomers (a), (b) and (c) are present or are used as  
10 defined in one of the preceding claims.